

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-012651
(43)Date of publication of application : 21.01.1994

(51)Int.Cl. G11B 5/70

(21)Application number : 04-173150	(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP
(22)Date of filing : 30.06.1992	(72)Inventor : SEKI KEIICHI KOMATSU KUMIKO EGAWA JUNKO

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a magnetic recording medium excellent in electromagnetic conversion characteristic, traveling property, and durability.

CONSTITUTION: This magnetic recording medium has a magnetic layer containing at least a ferromagnetic iron oxide powder and a binder resin on a nonmagnetic supporting body. The magnetic layer has $\leq 0.015\mu\text{m}$ surface roughness Ra and 125000–250000 projections of $\geq 0.03\mu\text{m}$ height per one mm^2 on its surface. Thereby, the obtd. magnetic recording medium has excellent electromagnetic conversion characteristic, traveling property, and durability in good balance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.05.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-12651

(43)公開日 平成 6 年(1994) 1 月21日

(51)Int.Cl.⁵

G 1 1 B 5/70

識別記号

庁内整理番号

7215-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-173150

(22)出願日 平成 4 年(1992) 6 月30日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72)発明者 関 敬一

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 小松 久美子

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 江川 純子

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 一 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】 電磁変換特性、走行性、耐久性に優れた磁気記録媒体を提供する。

【構成】 非磁性支持体上に、少なくとも強磁性酸化鉄粉末およびバインダ樹脂を含む磁性層を有する磁気記録媒体において、磁性層の表面粗度 R a が 0. 0 1 5 μ m 以下であり、かつ高さ 0. 0 3 μ m 以上の突起が 1 平方 mm 当たり 1 2 5, 0 0 0 ~ 2 5 0, 0 0 0 個存在する。

【効果】 電磁変換特性と走行性、耐久性に優れたバランスの取れた磁気記録媒体を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に、少なくとも強磁性酸化鉄粉末およびバインダ樹脂を含む磁性層を有する磁気記録媒体において、磁性層の表面粗度 R_a が $0.015\mu\text{m}$ 以下であり、かつ磁性層表面に高さ $0.03\mu\text{m}$ 以上の突起が1平方mm当たり125,000~250,000個存在することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 バインダ樹脂のうち、少なくとも1種類の樹脂が $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}_2$ および $-\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}$ のうち少なくとも1種類の極性基（ここでMは水素イオン、アルカリ金属イオンまたは置換されていてもよいアンモニウムイオンを表す。 R^1 、 R^2 および R^3 は水素または脂肪族炭化水素基を表し、互いに同じでも異なっているともよい。Xはハロゲンイオンを表す。）を樹脂1グラム当たり $10^{-6}\sim 10^{-4}$ モル有する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は磁気記録媒体に関し、詳しくは電磁変換特性及び耐久性に優れた磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】強磁性粉末、バインダ樹脂、有機溶剤およびその他の必要成分を混合、分散して調製した磁性塗料を、ポリエステルフィルムなどの基体上に塗布することにより磁性層を形成して得られる、いわゆる塗布型磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープ、コンピューター用データカセットあるいはフロッピーディスクなどとして広く用いられている。

【0003】近年、磁気記録の高密度化が進みつつあり、例えば記録波長 $1\mu\text{m}$ 以下のような高密度記録では、これよりも記録密度の小さい時には実用上問題とならなかった程度の磁性層表面の微細な凹凸や不均一さでさえも、スペーシングロスによる出力の低下やノイズの増大、ドロップアウトの発生を引き起こしてしまうため、磁気記録媒体の高密度化に伴い、磁性層表面の平滑性を高める努力がなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、磁性層表面が平滑化されると電磁変換特性は向上するものの、磁気ヘッドやテープの走行系を構成するガイドピンなど、磁性層と直接に接触、摺動する部材と磁性層との実質接触面積が増大するために、摩擦が高くなったり、はりつきを起こしたりするようになり、その結果、記録再生装置内での走行性、走行安定性が悪化したり、磁性層の摩耗による損傷、あるいは剥離が発生しやすくなって、ドロップアウトの増加や耐久性の低下がみられるようになってきた。

【0005】そこで表面平滑性と走行性、耐久性を両立

させる方法として、磁性塗料に潤滑剤を添加する方法、あるいは磁性層表面に潤滑剤を塗布する方法が知られている。このような潤滑剤としては、鉱物油、シリコンオイル、高級アルコール、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、動物油、植物油などが用いられてきた。ところが、これらの潤滑剤は、その使用量が少ない場合には、摩擦を下げる効果や耐久性を向上させる効果が低い。また、十分な効果を得るために使用量を多くすると、可塑性によって磁性塗膜の機械的強度が低下して、磁性層の摩耗が発生しやすくなってしまったり、保存中に磁性層表面に潤滑剤が大量ににじみ出てくるブルーミングという現象が発生し、かえって走行性を悪化させてしまうこともある。

【0006】そのうえ、磁気記録媒体の使用環境はますます多様になってきており、例えば低温低湿あるいは高温高湿のような厳しい使用条件でも走行が安定し、高い耐久性の保証できる磁気記録媒体が求められているが、従来知られている様な前記潤滑剤では、必ずしも充分とは言いがたかった。一方、走行性、耐久性を向上させるための別の手段として、磁性層に研磨剤と呼ばれる硬質微粒子を添加する方法も知られている。しかしながら、確かに相当量の研磨剤を添加することにより走行耐久性は向上するものの、磁性層の表面性が劣化して電磁変換特性を損なうおそれがあった。このように電磁変換特性と走行耐久性とのバランスが取れ、共に優れた特性を有する磁気記録媒体を得ることは困難であった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電磁変換特性と走行性、耐久性に優れた、バランスの取れた磁気記録媒体を得るべく鋭意検討した結果、磁性層の表面粗度及び磁性層表面の突起密度がこれらの特性に関係を有し、これらの特定の組合せの場合に、上記の問題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち、本発明の要旨は、非磁性支持体上に、少なくとも強磁性酸化鉄粉末及びバインダ樹脂を含む磁性層を有する磁気記録媒体において、磁性層の表面粗度 R_a が $0.015\mu\text{m}$ 以下であり、かつ磁性層表面に高さ $0.03\mu\text{m}$ 以上の突起が1平方mmあたり125,000~250,000個存在することを特徴とする磁気記録媒体に存する。

【0009】磁性層の表面粗度 R_a が $0.015\mu\text{m}$ 以下である場合は、磁気ヘッドと磁気記録媒体とのスペーシングロスが減少するために十分な再生出力を得ることができ、この値は小さければ小さいほど電磁変換特性を向上させることができる。しかしながら、磁性層の表面粗度 R_a が余りに小さい超平滑な磁性層では必ずしも十分な走行性、耐久性が得られない場合があるので、磁性層の表面粗度 R_a は $0.005\sim 0.015\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0010】本発明において、高さ $0.03\mu\text{m}$ 以上の

突起の突起密度が1平方mmあたり125,000個より小さいと、磁性層と磁気ヘッドや走行系部材との摩擦を低減する効果が少なく、走行性、耐久性を充分高めることができない。高さ0.03 μ m以上の突起の突起密度が1平方mmあたり250,000個より多いと、電磁変換特性に悪影響がみられる。

【0011】なお、突起は磁気記録層全面にわたって均一に分布していることが好ましく、例えば、局所的に、突起密度の粗密があった場合であっても、本発明の効果が損なわれることがある。このような突起は、従来用いられてきた研磨剤である Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Cr_2O_3 、 $\alpha-Fe_2O_3$ などの硬質微粒子を磁性塗料中に添加することにより得ることができる。また、耐摩耗性や潤滑性に優れた微粒子、例えばグラファイト、 MoS_2 、 TiS_2 などの無機微粉末、シリコン樹脂、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、尿素樹脂などの樹脂微粉末などを添加することにより得ることができる。

【0012】これら微粒子による突起では、その突起高さが粒子の半径よりも大きい場合には、磁気ヘッドや走行系部材との摺動で容易に脱落していわゆる粉落ちとなり易く、磁気ヘッドや走行系を汚したり、磁性層を損傷したりする恐れがあるため、粒子の半径よりも低い突起であることが望まれる。また、高さが0.03 μ mより小さい突起は、磁気ヘッドや走行系の部材に接触した時に磁性塗膜の中に埋没してしまい、磁気ヘッドや走行系の部材と磁性塗膜との真実接触面積を低下させる働きを示さないため突起密度を限定する必要はない。

【0013】本発明において、突起の高さは、走査型トランセン顕微鏡（STM）、原子間力顕微鏡（AFM）、エリオニクスなどを用いれば測定できる。また、より簡便な方法として、図1に示すように、磁性層1中の球状粒子2により形成される突起2'の場合、磁性層表面に露出した部分の半径a（ μ m）と球状粒子の半径b（ μ m）から突起高さd（ μ m）を
$$d = b - (b^2 - a^2)^{1/2}$$
として求めることができる。

【0014】本発明に用いられる強磁性酸化鉄粉末としては、強磁性 γ -酸化鉄粉末のみならず、強磁性酸化鉄粉であれば2価の鉄/3価の鉄の比に特に制限されることはなく、また他にCoドープの強磁性 γ -酸化鉄粉末、バリウムフェライト粉末、ストロンチウムフェライト粉末などが挙げられる。強磁性酸化鉄粉末の形状、サイズは特に制限されないが、電磁変換特性の上からは針状、板状の形状を有するものが好ましく、また、サイズとしては、高記録密度を達成するために、1次粒子径で0.05 μ m以下、BET比表面積で30m²/g以上であるものが特に好ましいが、それより大きくてもかまわない。強磁性粉末のpH、表面処理の有無については特に制限なく用いることができる。

【0015】本発明に用いられるバインダ樹脂としては、従来、磁気記録媒体に用いられてきた熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、およびこれらの混合物などが挙げられる。中でも、塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂は強磁性粉末の分散性が高く、ウレタン系樹脂は磁性塗膜の耐摩耗性に優れるので好ましい。

【0016】特に、バインダ樹脂のうち少なくとも1種類の樹脂を、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-OPO_3M_2$ 、 $-NR^1R^2R^3X$ のうち少なくとも1種類の極性基（ここで、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、または置換されていてもよいアンモニウムイオンを表し、 R^1 、 R^2 および R^3 は水素または脂肪族炭化水素基を表し、互いに同じでも異なってもよい。Xはハロゲンイオンを表す。）を樹脂1グラム当り $10^{-6} \sim 10^{-4}$ モル有する樹脂とするのが好ましい。また、 $-NR^1R^2R^3X$ において、 R^1 、 R^2 および R^3 は強磁性粉末やその他の粉体の表面により強固に結合するためには炭素数の小さい脂肪族炭化水素基が好ましく、特に炭素数1～6の脂肪族炭化水素基が好ましい。

【0017】このような極性基含有樹脂としては、前記の極性基を含有するポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-アクリル共重合体、ニトロセルロース樹脂などがあげられる。これらの極性基含有樹脂は、強磁性粉末やその他の粉体の表面に強固に吸着し、その立体反発によって粉体間の凝集力を弱めるため、分散性に優れ、磁性層表面の平滑化に効果があると考えられる。更に、粉体と樹脂が強く結合されるため、粉落ちや磁性層の剥落が防止され、耐久性向上にも効果があると考えられる。

【0018】なお、バインダ樹脂にイソシアネートなどの硬化剤を加えて硬化処理をすることもできる。本発明において磁性層中の全バインダ樹脂の含有量（硬化剤も含む）は、通常、強磁性粉末100重量部に対して10～40重量部、より好ましくは15～30重量部である。全バインダ樹脂の含有量が前記範囲より多いと、強磁性粉末の充填度が低く充分な電磁変換特性が得られにくく、逆に少ないと耐久性が低下することがある。

【0019】非磁性支持体の材質としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレンなどのポリオレフィン類、セルローストリアセテートなどのセルロース誘導体、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミドなどの樹脂、さらにはアルミ箔などの金属箔などを用いることができる。

【0020】支持体の形態としては、テープ、ディスク、フィルム、シート、カード、ドラムなど、いずれにも適用可能である。本発明においては、磁性層中に潤滑剤を混在させてもよい。使用できる潤滑剤としては、飽和、または不飽和の脂肪酸およびその塩、脂肪酸アミ

ド、脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルコール、高級脂肪酸アミン、パラフィン類、変性または未変性のシリコンオイル、動植物油、鉱油、パーフルオロポリエーテル、フルオロカーボンなどが挙げられる。

【0021】使用量は、磁性層に内添する場合は、通常、強磁性粉末100重量部に対して3～10重量部が適当である。また、磁性層表面にトップコートする場合は、20～100mg/m²が適当である。さらに、本発明においては、磁性層中に潤滑剤のほかに、分散剤、帯電防止剤などの添加剤を必要に応じて混在させることもできる。

【0022】分散剤としては、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、高級アルコール、脂肪族アミン、ポリアルキレンオキシド、アルキルリン酸エステル、糖類、レシチンなどが挙げられる。分散剤の使用量は、通常、強磁性粉末100重量部に対して、0.1～5重量部である。

【0023】帯電防止剤としては、カーボンブラック、SnO₂、インジウム・スズ酸化物(ITO)、金属粉末などの導電性微粉末、アルキレンオキシド系などのノニオン系界面活性剤、ホスホニウム系、またはスルホニウム系などのカチオン系界面活性剤、カルボン酸系、リン酸系、硫酸エステル系、またはリン酸エステル系などのアニオン系界面活性剤、アミノ酸系、またはアミノスルホン酸系などの両性界面活性剤などがあげられる。

【0024】帯電防止剤の使用量は、通常、強磁性粉末100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲である。なお、このような潤滑剤、分散剤、帯電防止剤などの添加剤は、上述した作用効果のみを有するものと限定して例示したものではなく、実際には、例えば潤滑剤が分散剤として作用することもありうる。従って、上記分類により例示した化合物の作用が、上記分類に限定されないことは言うまでもなく、複数の効果を合わせ持つ添加剤を用いるときには、その効果を考慮した上で、使用量を決定することが好ましい。

【0025】次に、本発明の磁気記録媒体を製造する方法について述べる。まず、強磁性粉末とバインダ樹脂、

必要に応じて他の添加剤などを溶剤と混合、混練、分散して磁性塗料を調製する。溶剤としては、従来、磁性塗料に使われてきたものを、特に制限なく用いることができる。混合、混練、分散する方法、そのために使用する装置などに関しても、特に限定されない。また、各成分の添加順序も任意に設定することができる。

【0026】こうして調製された磁性塗料を、適当なフィルターで濾過した後、非磁性支持体上に塗布する。塗布は支持体上に直接行なうこともできるが、接着層、導電層などの中間層を介して塗布することもできる。非磁性支持体上に塗布された磁性層は、テープ状の磁気記録媒体として用いられる場合には、磁性層中の強磁性粉末を配向させるため磁場配向処理を行なってから、乾燥される。一方、ディスク状の磁気記録媒体として用いられる場合には、磁気特性の方向依存性を取り除くために、磁場による無配向処理を行なってから、乾燥される。この後、必要に応じてカレンダーによる表面平滑化処理を行ない、さらに必要に応じて熱硬化処理、放射線硬化処理を行なった後、テープ状又はディスク状などの所望の形状に裁断することにより磁気記録媒体を製造することができる。

【0027】本発明の特定の表面粗度を有し、特定の高さを有する突起が特定個数分布している磁性層は、研磨剤の種類、大きさ、使用量やバインダ樹脂の種類や溶剤などの種類を適宜選択することにより形成することができる。また、磁性塗料の混練・分散条件やカレンダー処理条件などを適宜選択することにより形成することができる。

【0028】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

Coドープしたγ-酸化鉄粉末を下記の組成で配合し、ボールミルを用いて72時間よく混合分散した。

【0029】

【表1】

配 合 組 成

Coドープした γ -酸化鉄粉末 (保磁力 900 Oe、比表面積 30m ² /g)	100重量部
-SO ₃ M基含有塩化ビニル-アクリル共重合体 (日本ゼオン社製「MR110」; -SO ₃ M基含有量約 $6 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-5}$ モル/g樹脂)	12重量部
ポリウレタン (日本ポリウレタン社製「N-2304」)	12重量部
レシチン	1重量部
アルミナ微粒子 (平均粒径 0.5 μ m)	5重量部
カーボンブラック (平均粒径 0.03 μ m)	8重量部
ブチルステアレート	5重量部
メチルエチルケトン	195重量部
シクロヘキサノン	195重量部

【0030】その後、ポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製「コロネートL」）を5重量部加え、さらに1時間、均一に混合分散して磁性塗料を調製した。この磁性塗料を、2 μ mの平均孔径のフィルターを通したあと、75 μ mの厚みのポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚みが1 μ mとなるように塗布し、鏡面加工後硬化した。この磁気シートを円盤状に打ち抜いてフロッピーディスクを作製し、表面粗度Ra、表面突起密度、電磁変換特性（2f出力）、回転トルク及び耐久性を評価した。

【0031】表面粗度Raは、触針式の表面粗度計（タリステップ）を用い、試験長1mmを5回測定して、その平均値をとった。表面突起密度は、磁性層表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により1000 μ m²の範囲で観察して、その視野内の表面に露出した粒子のうち、露出部分の半径が図1においてd=0.03 μ m、bを添加した粒子径の1/2として求めたaよりも大きなものの個数を数えて求めた。

【0032】2f出力は、ヘッドギャップ0.9 μ mのフェライトヘッドを用いて300rpmで回転させたディスクに500Hzのデジタル信号を記録し、その再生出力を後述する比較例1のディスクの再生出力を100とした相対値として求めた。回転トルクは、ヘッド位置をトラック39にしてドライブ中で回転させ、ドライブのモーターに流れる電流値で評価した。

【0033】耐久性は、ヘッド位置をトラック79にしてドライブ中で回転させ、温度60℃、湿度30%の条件下において、明瞭なヘッド摺動痕が発生した時点を終

点として寿命を評価した。結果を表-1に示した。

【0034】実施例2

実施例1において、アルミナ微粒子5重量部の代わりに、アルミナ微粒子（平均粒径0.5 μ m）3重量部とシリコン樹脂微粒子（平均粒径0.3 μ m、東芝シリコン社製「トスパール103」）2重量部とを用いたこと以外は実施例1と同様にしてフロッピーディスクを作製し、同様に評価した。結果を表-1に示した。

【0035】比較例1

実施例1において、アルミナ微粒子として平均粒径0.3 μ mのものを用いたこと以外は実施例1と同様にしてフロッピーディスクを作製し、同様に評価した。結果を表-1に示した。

【0036】比較例2

実施例1において、アルミナ微粒子の添加量を3重量部としたこと以外は実施例1と同様にしてフロッピーディスクを作製し、同様に評価した。結果を表-1に示した。

【0037】比較例3

実施例1において、-SO₃ M基含有塩化ビニル-アクリル共重合体（日本ゼオン社製「MR110」）の代わりに塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（UCC社製「VAGH」）を用いたこと以外は実施例1と同様にしてフロッピーディスクを作成し、同様に評価した。結果を表-1に示した。

【0038】

【表2】

表 - 1

	表面粗度Ra (μm)	表面突起密度 (個/ mm^2)	2f出力 (ref. %)	回転トルク (mA)	耐 久 性 (万パス)
実施例1	0.013	170000	97	17	1000以上
実施例2	0.015	185000	95	15	1000以上
比較例1	0.012	70000	100	24	100
比較例2	0.011	110000	97	23	100
比較例3	0.017	200000	85	15	1000以上

【0039】

【発明の効果】本発明の磁気記録媒体は、磁性層表面が高度に平滑である一方で、適度な突起を有するため、電磁変換特性および走行性、耐久性が共に優れ、バランスのとれたものであり、工業的に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】磁性層中の突起の状態を模式的に示した断面図。

【符号の説明】

- 1 磁性層
- 2 球状微粒子
- 2' 突起

【図1】

